

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-373830  
(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl. H01G 9/016  
H01G 9/038

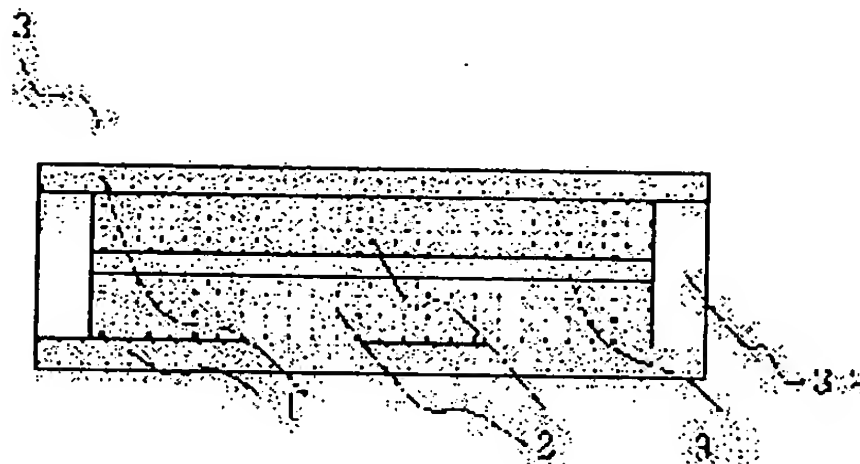
(21)Application number : 2001-178364 (71)Applicant : HITACHI METALS LTD  
(22)Date of filing : 13.06.2001 (72)Inventor : KAGA YOICHIRO  
ENDO MORINOBU

(54) ELECTRONIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double-layered capacitor which has low internal resistance, can be charged and discharged with large currents, and uses an aqueous solution electrolyte with high long-period reliability.

SOLUTION: The electric double-layer capacitor 3 is structured having a couple of a plate type polarizing electrode made of a carbon material containing the aqueous solution electrolyte, and a current collector arranged opposite each other across a separator and its outer circumferential part sealed with a sealing material. The current collector is a clad material 1 made of metals clad with noble metal where it comes into contact with at least the plate type polarizing electrode, and a polarizing electrode 2 in use having a layer of noble metal formed by vapor-deposition, sputtering, or plating on the surface of the plate type polarizing electrode which comes into contact with the current collector. Consequently, the resistance of the current collector and the contact resistance between the current collector and a terminal plate decrease and an increase in the contact resistance between the current collector and terminal plate can be suppressed. Furthermore, the airtightness of the current collector is improved.



LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-373830  
(P2002-373830A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト (参考)
H 0 1 G 9/016		H 0 1 G 9/00	3 0 1 F
9/038			3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-178364 (P2001-178364)

(22) 出願日 平成13年 6 月13日 (2001. 6. 13)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 加賀 洋一郎

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社先端エレクトロニクス研究所内

(72) 発明者 遠藤 守信

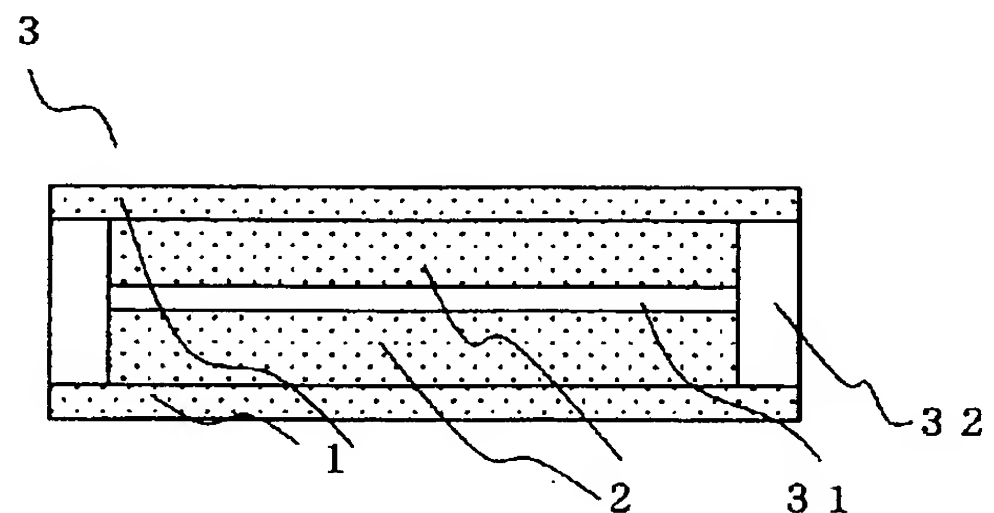
長野県須坂市臥竜一丁目 4 番 8 号

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 内部抵抗が低く、大電流充放電が可能でかつ、長期信頼性の高い水溶液系電解液を用いた電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 水溶液系電解液を含んだ炭素材料よりなる板状の分極性電極と集電体の対がセパレータを介して対向して配置され、外周部が封止材で封止される構造の電気二重層キャパシタにおいて、集電体が少なくとも前記板状の分極性電極と接する部分に貴金属をクラッドした複数の金属から構成されるクラッド材 1 であり、かつ板状分極性電極の集電体と接する面上に蒸着、スパッタもしくはめっきにより形成した貴金属の層を有する分極性電極 2 を用いた電気二重層キャパシタ 3 とする。これらにより、前記集電体の抵抗および集電体と端子板の接触抵抗が低下するとともに集電体と分極性電極の接触抵抗の増加も抑える。さらには前記集電体の気密性も向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶液系電解液を含んだ炭素材料よりなる分極性電極と集電体の対がセパレータを介して対向して配置され、外周部が封止材で封止される構造の電気二重層キャパシタにおいて、集電体が少なくとも前記分極性電極と接する部分に貴金属をクラッドした複数の金属から構成されるクラッド材であり、かつ前記分極性電極の集電体と接する面上に貴金属層を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】 請求項1記載の水溶液系電解液を用いた電気二重層キャパシタにおいて、集電体が少なくとも前記分極性電極と接する部分に金、白金、パラジウムもしくはそれらを含む合金をクラッドしたベースの金属からなる2層を有するクラッド材であり、前記ベースの金属は銅、アルミニウムもしくはそれらを含む合金であり、かつ分極性電極の集電体と接する面上の貴金属層が金、白金、パラジウムもしくはそれらを含む合金であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層キャパシタに関するものであり、特に、大電流充放電用途の電気二重層キャパシタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解質を含んだ電解液からなる電気素子であり、電極の分極により、電解液と電極との間に形成される電気二重層に電荷を蓄える機能を有する。米国特許第3536963号公報に開示されているように、分極性電極に比表面積の大きい炭素材料を用いることで、ファラッドオーダの電気容量を高速に充放電することが可能なことから、半導体メモリバックアップ用などの小型電源などとして利用され、また、自動車用などの大型電源としても開発されてきている。

【0003】従来用いられている電気二重層キャパシタには、電解液として水溶液系電解液（例えば、硫酸水溶液）を用いるものと有機系電解液を用いるものの2種類がある。一般に有機系電解液を用いる電気二重層キャパシタの方が高い出力電圧得られるが、電解液のイオン伝導度が小さいために内部抵抗が大きくなり、出力電流が小さくなる欠点がある。一方、水溶液系電解液を用いる電気二重層キャパシタは出力電圧が低い、電解液のイオン伝導度が高いために内部抵抗が小さく、大きな出力電流が得られ、大電流充放電用途に適している。

【0004】従来、炭素材料からなる分極性電極には粉末状や繊維状の活性炭などの炭素材料が用いられてきた。粉末状の場合はバインダーと混練後圧延または塗布などしてシート化し、分極性電極としていた。この場合、シート中の粉末状炭素材料どうしの接触抵抗を下げ

繊維状の場合も同様の理由で、加圧、保持する必要があった。そこで、加圧手段を不要とするような分極性電極として、固形の炭素材料からなる板状の分極性電極が開発されている。例えば、特開平3-78221号公報に開示されているように、活性炭微粒子からなる粉体を加圧した状態で、粉体の微粒子間にパルス状電圧を印加して各粒子間に放電を発生させて焼結することにより板状の分極性電極を得る方法がある。

【0005】従来の板状分極性電極を使用した水溶液系電解液を含む電気二重層キャパシタ4の例を図4を用いて以下に詳しく説明する。樹脂もしくはゴム製の封止材31の中央部にガラス繊維製のセパレータ32、電解液である硫酸および固形の炭素材料からなる板状分極性電極22を充填し、封止材31と導電性ゴムシートからなる集電体41を接着して封止し、電気二重層キャパシタ4を構成していた。板状の分極性電極を用いた電気二重層キャパシタでは、炭素粒子どうしの接触は良くなり、分極性電極を高圧で加圧する必要はなくなったが、板状分極性電極は弾性がなく、表面は粗い炭素粒子で構成されているため集電体との接触が不均一となりがちで、分極性電極と集電体間の接触抵抗の大きさが問題となる。そのため、特開平7-335494号公報などに開示されているように板状分極性電極を使用した電気二重層キャパシタでは集電体として弾性を有し板状の分極性電極との密着性が良く、かつ水溶液系電解液による腐蝕がなく、気密性、導電性を有する材料として、炭素材料からなる導電性材料を絶縁体のエラストマーに含有した導電性ゴムシートが用いられている。

【0006】また、前記水溶液系電解液を用いた電気二重層キャパシタ4は、耐電圧が硫酸電解液の電気分解電圧によって決まり、約1.2Vと低いので、使用電圧に合わせて電気二重層キャパシタ4を必要数積層し、図4に示すように電気二重層キャパシタ積層体51とする。この電気二重層キャパシタ積層体51中の最上面と最下面の電気二重層キャパシタ4の集電体に金属端子板52を接触させ、金属端子板52と一体の外部端子53を取り出し、電気二重層キャパシタ装置5としている。なお、使用電圧によっては、電気二重層キャパシタ3が1つで電気二重層キャパシタ積層体51とする場合もある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来の板状分極性電極を使用した水溶液系電解液を含む電気二重層キャパシタの集電体には電解液に対する耐蝕性、気密性、導電性および板状分極性電極との接触を良くするための弾性を確保する材料として弾性に優れた絶縁体のエラストマー中に導電体の炭素材料を含有した導電性ゴムが多く用いられていた。しかし、一般に用いられている導電性ゴムの体積固有抵抗は $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、金属の体積固有抵抗( $10^{-6} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ )より大きい。そのため、集電体自体の抵抗が大きく、電気二重層キャパシタの内

部抵抗を高くする要因となり、出力電流が低く制限され、大電流充放電用途に限界があった。

【0008】また、上記の理由で導電性ゴムは表面においても抵抗が大きく、金属端子板と集電体間および電気二重層キャパシタを複数個直列に接続するときの電気二重層キャパシタ間の接触抵抗が大きくなり、電気二重層キャパシタの内部抵抗が高くなっていた。そのため、大電流充放電用途に制限があった。

【0009】また、導電性ゴムは弾性材料であるため接触面圧が低く、金属間の接触のように接触部の集中した高い圧力によるクリーニング作用が生じないため、金属端子板表面にできる酸化皮膜による抵抗も問題となる。そのため、抵抗を下げるためには金属端子板表面に貴金属膜を形成するか、炭素系導電塗料を塗布するなどして表面処理する必要がある。

【0010】さらに、導電性ゴムの気体透過率はゼロでないため、長期間の使用で集電体表面からの水溶液系電解液の蒸発に起因する電気二重層キャパシタの静電容量の低下が起こり、長期の信頼性に問題があった。

【0011】このように、内部抵抗が高く、大電流充放電用途に制限があった。また、電解液の蒸発のため長期信頼性にも問題があった。本発明は、上記従来の電気二重層キャパシタの課題を解決するもので、大電流充放電用途に対応可能で長期信頼性の高い電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、水溶液系電解液を含んだ炭素材料よりなる分極性電極と集電体の対がセパレータを介して対向して配置され、外周部が封止材で封止される構造の電気二重層キャパシタにおいて、集電体が少なくとも前記分極性電極と接する部分に貴金属をクラッドした複数の金属から構成されるクラッド材であり、かつ前記分極性電極の集電体と接する面上に貴金属層を有する電気二重層キャパシタである。

【0013】また、本発明の電気二重層キャパシタにおいて、前記集電体は少なくとも前記分極性電極と接する部分に金（Au）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）もしくはそれらを含む合金をクラッドしたベースの金属からなる2層を有するクラッド材であり、前記ベースの金属は銅、アルミニウムもしくはそれらを含む合金であり、かつ分極性電極の集電体と接する面上の貴金属層が金（Au）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）もしくはそれらを含む合金であることが望ましい構成である。

【0014】上記本発明に係るクラッド材は、異種の金属層あるいは箔を圧延で接合した構造に限らず、一方の金属層もしくは箔の面にメッキ法等の薄膜形成法を用いて他方の金属層を積層した構造を含むものとする。望ましくは、圧延で接合するクラッド材を用いる。メッキ法に比べて圧延を用いる方法は量産性に優れているためで

ある。

【0015】上記の構成により、本発明には以下の作用がある。

（1）集電体に金属を用いているため、集電体自体の導電率が高く、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低くすることができる。

（2）集電体に金属を用いているため、金属端子板との接触抵抗が低く、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低くすることができ、さらに、金属端子板と集電体間が高い接触面圧で接触できるため、クリーニング作用により金属端子板表面の酸化皮膜が問題にならず、金属端子板に表面処理を行う必要がない。

（3）金属の集電体は導電性ゴムに比べて弾性に欠けるため、分極性電極に板状の炭素材料を用いた場合、集電体と分極性電極の接触抵抗の大きさが問題になるが、分極性電極の集電体と接する面上にも蒸着、スパッタもしくはめっきにより強固に接着した均一な貴金属層を形成しておくことで、集電体と分極性電極間は金属面どうしで接触されるため、集電体と分極性電極の両方に弾性がなくても接触抵抗を低く保つことができる。

（4）集電体に金属を用いているため、導電性ゴムを使用した場合に比べて気密性を高くすることができ、集電体表面上からの水溶液系電解液の蒸発による静電容量の低下を低減でき、電気二重層キャパシタの長期信頼性を高くすることができる。

（5）集電体の水溶液系電解液を含んだ分極性電極に接する部分は腐食を防止するため、貴金属にする必要があるが、クラッド材を用いることで、貴金属を使用する部分を少なくとも水溶液系電解液を含んだ分極性電極に接する部分とした一部分とすることが容易であり、さらにはクラッド材は貴金属とベース金属との接合が強固であるためその接触抵抗も十分小さい。また、導電率の高いCuもしくはCuを含んだ合金をベースの金属とすることで、より低抵抗の集電体となる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を添付図面にもとづいて説明する。図1は本発明の一実施例における電気二重層キャパシタに用いる集電体1を示したもので、Cuからなるベース金属11の一部に厚さ50μmのAu箔12をクラッドした総厚0.5mmのクラッド材である。貴金属部分にはPtやPdに対して比較的安価で導電性の良いことからAuを使用した。また、Auをクラッドする部分の幅は電気二重層キャパシタを構成したとき分極性電極が接する部分として分極性電極と同じ幅とした。また、図2は本発明の一実施例における電気二重層キャパシタに用いる固形の炭素材料からなる板状分極性電極2を示したもので、片面の全面にAu層21を形成した。前記Au層21はスパッタ法やめっき法に対して、比較的簡便であることから、真空蒸着法（ $10^{-4}$  Pa程度の高真空中で抵抗加熱により、Auを蒸



発させて板状分極性電極の表面にAu層13を析出させる方法)により形成した。前記クラッド材からなる集電体1のAuをクラッドした部分12に30重量%の硫酸電解液を含浸させた前記板状分極性電極2をAu層21の形成した面が集電体のAuをクラッドした部分と接するように積層し、さらに30重量%の硫酸電解液を含浸させたガラス繊維製セパレータ31を積層し、再び、上記と同じ構成の前記分極性電極2および集電体1を積層した。その後、外周部を樹脂製の封止材32と接着剤を用いて封止し、図3に示す水溶液系電解液を用いた電気二重層キャパシタ3を作製した。

【0017】比較例1として、エラストマー中にグラファイト粉を含有した構成の導電性ゴムシート41を集電体とし、また、Au層を形成していない固形の炭素材料からなる板状分極性電極22を使用し、実施例と同様の手順とその他の材料で図4に示す従来の電気二重層キャパシタ4を作製した。

【0018】比較例2として、実施例と同様のクラッド材からなる集電体1と、Au層を形成していない比較例1と同様の炭素材料からなる板状分極性電極22を使用し、実施例と同様の手順とその他の材料で電気二重層キャパシタを作製した。

【0019】作製した電気二重層キャパシタの上下面に端子板としてCu板を1MPaの圧力で圧着し、本実施例および比較例の電気二重層キャパシタの1kHzにおける等価直列抵抗値(ESR)を測定した結果を表1に示す。

【0020】また、電気二重層キャパシタの静電容量の時間変化として、初期の静電容量の値( $C_0$ )と1000時間使用後の静電容量の値( $C_{1000}$ )の比( $C_{1000}/C_0$ )を本実施例および比較例について測定した結果も表1に示す。

【0021】

【表1】

	ESR (mΩ)	$C_{1000}/C_0$
実施例	20	0.98
比較例1	48	0.88
比較例2	70	0.98

【0022】この測定結果のように、実施例の電気二重層キャパシタでは集電体に金属のクラッド材を使用したことで、比較例1のような集電体に導電性ゴムを用いた従来の電気二重層キャパシタに比べて、集電体自体の抵抗と端子板と集電体間の接触抵抗を低減することができ、電気二重層キャパシタの等価直列抵抗を下げることもできた。また、実施例では集電体に金属を用いたことから、集電体と板状分極性電極の両方に弾性がないため、分極性電極との間の接触抵抗の増加が予想されたが、板状分極性電極の表面上に貴金属層を形成しておくことで、その影響は小さく実施例の電気二重層キャパシ

タの等価直列抵抗は十分小さい値となった。比較例2のように板状分極性電極上に貴金属層を形成しなかった電気二重層キャパシタでは、クラッド材からなる集電体と板状分極性電極間の接触抵抗が大きくなってしまったため、集電体に金属を使用したことによる、集電体自体の低抵抗化と端子板と集電体間の接触抵抗の低減の効果が打ち消され、電気二重層キャパシタの等価直列抵抗は大きな値となった。

【0023】また、実施例のように集電体に金属を使用することにより、比較例1のような集電体に導電性ゴムを用いた従来の電気二重層キャパシタに比べて集電体の気密性が上がり、集電体表面からの硫酸電解液の蒸発に伴う静電容量の低下を低減することができた。また、集電体の硫酸電解液を含んだ分極性電極と接する部分がAuで構成されているため、集電体の腐蝕による静電容量の低下もなく、電気二重層キャパシタの長期信頼性を改善することができた。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、集電体を複数の金属から構成されるクラッド材とすることで、集電体自体の抵抗および集電体と端子板との接触抵抗が低くなり、且つ集電体の気体透過率も低くできた。さらに板状分極性電極の表面上に貴金属層を形成することで、板状分極性電極と集電体との接触抵抗も抑えることができた。そのため、内部抵抗の低く、長期信頼性の高い電気二重層キャパシタを提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の電気二重層キャパシタ用のクラッド材からなる集電体を示す斜視図。

【図2】本発明の一実施例の電気二重層キャパシタ用のAu層を形成した固形の炭素材料からなる板状分極性電極を示す斜視図。

【図3】本発明の一実施例の電気二重層キャパシタを示す断面図。

【図4】従来例の電気二重層キャパシタを示す断面図。

【図5】電気二重層キャパシタ装置を示す断面図。

【符号の説明】

1：クラッド材からなる集電体。

11：Cuからなるベース金属。

12：Au箔。

2：Au層を形成した板状分極性電極。

21：Au層。

22：板状炭素材料。

3：本発明の一実施例の電気二重層キャパシタ。

31：セパレータ。

32：封止材。

4：従来例の電気二重層キャパシタ。

41：導電性ゴムシート。

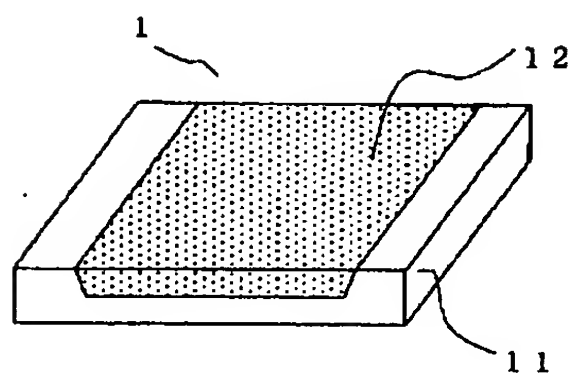
5：電気二重層キャパシタ装置。

51：電気二重層キャパシタ積層体。  
52：金属端子板。

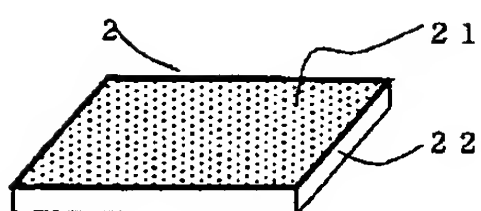
\* 53：外部端子。

\*

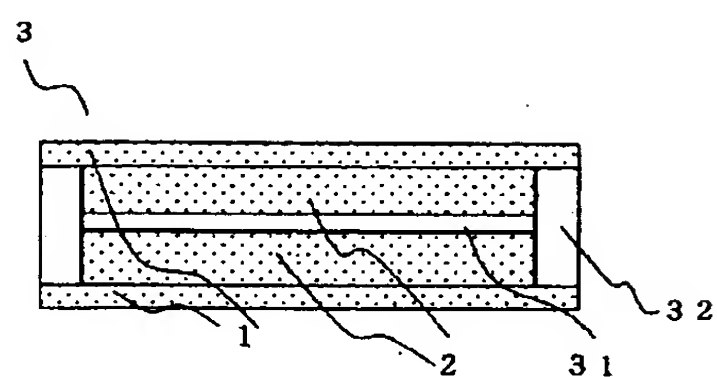
【図1】



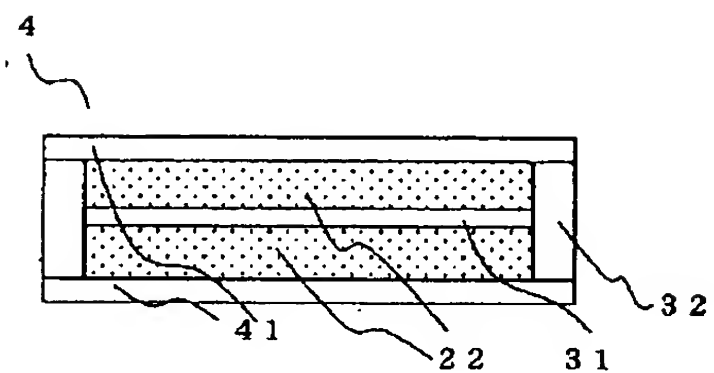
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

